

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/12

C08J 5/18 B32B 27/32

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02107415.1

[43] 公开日 2002 年 10 月 23 日

[11] 公开号 CN 1375517A

[22] 申请日 2002.3.15 [21] 申请号 02107415.1

[30] 优先权

[32] 2001.3.15 [33] JP [31] 2001 - 73996

[71] 申请人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 北池幸雄 藤井秀幸 中川和彦

[74] 专利代理机构 北京银龙专利代理有限公司

代理人 刘克宽

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 丙烯酸树脂膜和其制造方法以及用它形成的层合体

[57] 摘要

本发明提供了具有良好消光外观的,并具有实施印刷时很少漏印刷等良好印刷性的丙烯酸树脂膜。该膜正反面的 60° 表面光泽度差在 5% 以上,厚度为 300 μ m 以下。为制造该丙烯酸树脂膜,将丙烯酸树脂组合物熔融挤出后,由镜面辊和橡胶辊或轧辊进行夹持制膜的制造方法;使该丙烯酸树脂膜的 60° 表面光泽度高的一面与基材相接触,形成层合的层合体(该膜在表面上形成层合的成形品)。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种丙烯酸树脂膜,其特征是膜的正反面 60° 表面光泽度差在 5% 以上,其厚度为 $300\mu\text{m}$ 以下。

2、根据权利要求 1 的一种丙烯酸树脂膜,其特征是膜的至少一个面的 60° 表面光泽度在 50% 以下。

3. 根据权利要求 1 的一种丙烯酸树脂膜,特征是将以下示出的热变形温度为 $60-115^\circ\text{C}$ 范围内的丙烯酸树脂组合物(A)作为构成成分,丙烯酸树脂组合物(A)是由以下形成的丙烯酸树脂组合物,即,以下所示含橡胶聚合物(A-1) 5.5—99.9 质量份、和以甲基丙烯酸烷基酯为主成分得到的热可塑性聚合物(A-2) 0.1—94.5 质量份[成分(A-1)) 和成分(A-2) 的合计为 100 质量份];

含橡胶聚合物(A-1)是由以下形成的具有 2 层以上的多层构造的含橡胶聚合物,即,在将丙烯酸烷基酯为主成分得到具有 1 层或 2 层以上构造作为内层的弹性共聚物(a-1)存在下,将以甲基丙烯酸烷基酯为主成分的单体进行接枝聚合,形成具有 1 层或 2 层以上构造作为外层的硬质聚合物(a-2)。

4、根据权利要求 1 的一种丙烯酸树脂膜,其特征是将以下所示出的热变形温度为 $60-115^\circ\text{C}$ 范围内的丙烯酸树脂组合物(B)作为构成成分,丙烯酸树脂组合物(B)是由以下形成的丙烯酸树脂,即,

将具有 1—8 个碳原子的丙烯酸烷基酯或具有 1—4 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯(B-a1) 80—100 质量份、具有可共聚二重键的其他单体(B-a2) 0—20 质量份、和多官能性单体(B-a3) 0—10 质量份,相对合计 100 质量份,添加 0.1—5 质量份接枝交叉剂的单体组合物进行聚合得到的最内层聚合物(B-a);

具有 1—8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯(B-b1) 80—100 质量份、具有可共聚重键的其他单体(B-b2) 0—20 质量份和多官能性单体(B-b3) 0—10 质量份,相对合计 100 质量份,添加 0.1—5 质量份接枝交叉剂的单体组合物进行聚合得到的交联弹性聚合物(B-b),及

将由 1-4 个碳原子甲基丙烯酸烷基酯 (B-c1) 51-100 质量份、和具有可共聚二重键的其他单体 (B-c2) 0-49 质量份形成的单体进行聚合得到的玻璃转变温度在 60° 以上的最外层聚合物 (B-C) ;

将以上三种聚合物 (B-a) -- (B-C) 作为基本构造, 进而, 在由交联弹性聚合物 (B-b) 形成层和由最外层聚合物 (B-C) 形成层之间, 作为中间层, 至少具有一层由以聚合物形成的中间层 (B-d), 即,

具有 1—8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯 (B-d1) 10—90 质量份、具有 1—4 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯 (B-d2) 90—10 质量份、具有可共聚二重键的其他单体 (B-d3) 0—20 质量份和多官能性单体 (B-d4) 0—10 质量份, 相对合计 100 质量份添加 0.1—5 质量份接枝交叉剂的单体组合物进行聚合得到的聚合物;

将丙烯酸烷基酯含有比率以交联弹性聚合物 (B-b)、中间层 (B-d)、最外层聚合物 (B-C) 的顺序减少的多层构造聚合物作为主成分。

5、根据权利要求 1 的一种丙烯酸树脂膜, 其特征是对于 100 质量份权利要求 3 的丙烯酸树脂组合物 (A) 或权利要求 4 的丙烯酸树脂组合物 (B), 进一步添加 0.1—40 质量份消光剂形成的热变形温度 60—115 °C 范围内的丙烯酸树脂组合物 (C) 作为构成成分。

6、根据权利要求 5 的一种丙烯酸树脂膜, 其特征是消光剂是以下所示的含有羟基的聚合物 (D) ;

含羟基的聚合物 (D) 是将以下形成的单体组合物进行聚合得到的含羟基聚合物, 即,

具有 1—8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯 1—80 质量份、具有 1—13 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯 10—99 质量份和具有 1—8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯 0—79 质量份、合计 100 质量份的单体组合物。

7、根据权利要求 6 的一种丙烯酸树脂膜, 其特征是含有羟基的聚合物 (D) 的玻璃转变温度在 80°C 以上。

8、根据权利要求 5 的一种丙烯酸树脂膜, 其特征是消光剂是以下所示的含有羟基的聚合物 (E), 含羟基的聚合物 (E) 是将以下单体组合物

进行聚合得到的含羟基聚合物，即，

具有 1—8 个碳原子烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸羟烷基酯 5—80 质量份、具有 1—13 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯 10—94 质量份和芳香族乙烯单体 1—80 质量份、合计 100 质量份形成的单体组合物。

9、根据权利要求 8 的一种丙烯酸树脂膜，其特征是含有羟基的聚合物 (E) 的玻璃转变温度在 80℃ 以上。

10、根据权利要求 5 的一种丙烯酸树脂膜，其特征是在 120℃ 下加热 48 小时，膜一个面的 60° 表面光泽度达到 50% 以下。

11、根据权利要求 1 的一种丙烯酸树脂膜，其特征是在 60° 表面光泽度高的面上实施图样印刷。

12、根据权利要求 11 的一种丙烯酸树脂膜，其特征是在实施印刷的面中漏印刷个数为 10 个/m² 以下。

13、一种丙烯酸树脂膜的制备方法，其特征是制备权利要求 1 一种丙烯酸树脂膜的方法，将丙烯酸树脂组合物熔融挤出后，用镜面辊和橡胶辊夹持制膜

14、一种丙烯酸树脂膜的制造方法，其特征是制造权利要求 1 一种丙烯酸树脂膜的方法，将丙烯酸树脂组合物熔融挤出后，用镜面辊和轧辊夹持制膜。

15、一种层合体，其特征是使权利要求 1 的丙烯酸树脂膜 60° 表面光泽度高的面与基材接触，在基材上形成该丙烯酸树脂膜的层合层。

16、一种表面上具有权利要求 7 或 9 记载的丙烯酸树脂膜的车辆内装用层合体。

说明书

丙烯酸树脂膜和其制造方法以及用它形成的层合体

技术领域

本发明关于用于基材表面装饰用的、具有良好消光外观和印刷性的丙烯酸树脂膜和其制造方法，以及表面具有该膜的层合体。

背景技术

作为以低费用付与成形品艺术性表面的装饰方法，有内模塑成形法，该方法是对聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂等片或膜的表面上实施印刷，将其利用真空成形法等加工成所要求的形状后，或者，不形成，将其原样配置在喷射成形模具内，将形成基材的树脂进行喷射成形的方法。利用这种内模塑成形法，在生产上能有效地使片或膜与基材形成一体，可能转印印刷部分。

在特开平 9-263614 号公报中，公开了一种可在上述内模塑成形法中使用的，而且印刷性优良的丙烯酸树脂膜。即，该公报中记载了利用规定的方法将规定的单体混合物进行聚合，含有规定量得到的热塑性聚合物和含橡胶聚合物形成的丙烯酸系组合物，利用该组合物制造直径 $80\mu\text{m}$ 以上，异物 $1\text{个}/\text{m}^2$ 以下，厚度 $300\mu\text{m}$ 以下的印刷性优良的丙烯酸树脂膜。还记载了对该丙烯酸树脂膜实施印刷时，抑制住由鱼眼引起的漏印刷，实现了优良的印刷性。

近年来，对实施印刷的丙烯酸树脂膜表面要求形成消光状态，付加上具有高级感和深度感的艺术性和装饰性。这样的要求，通过对进行消光的丙烯酸树脂膜实施印刷可以实现。

在特开平 10-237201 号公报中公开了一种可制造消光的丙烯酸树脂膜，其中在上述特开平 9-263614 号公报中记载的丙烯酸树脂组合物中，使用了将粒径控制在特定范围内的含橡胶聚合物，进而作为消光剂，通过添加无机粒子、有机交联粒子，含羟基直链状聚合物等，抑制住光泽的恢复。

上述特开平 10-237261 号公报中，关于对消光的丙烯酸树脂膜实施

印刷时的漏印性没有详细记载。因此，本发明者们对该公报记载的消光丙烯酸树脂膜作实际制造，进行印刷试验时，发现每 1m^2 的印刷面上产生超过 10 个的漏印刷点。即，认为该丙烯酸树脂膜，消光性优良，但在印刷性方面仍有改进的余地。

一般讲，对丙烯酸树脂膜实施印刷时，当产生大量的漏印点时，不仅有损于艺术性和外观，而且导致合格率降低。

发明内容

即，本发明的目的是提供一种具有良好消光外观，而且实施印刷时很少产生漏印的、具有良好印刷性的丙烯酸树脂膜和其制造方法以及表面具有该膜的层合体。

本发明者们为解决上述课题，经过了深入研究，结果发现，使膜的正反表面光泽度形成差异而且使正反表面光泽度的差在特定范围内，这样的丙烯酸树脂膜起到了非常良好的效果，由此完成了本发明。

即，本发明是膜正反 60° 的表面光泽度的差在 5% 以上，其厚度为 $300\mu\text{m}$ 以下的丙烯酸树脂膜。

进而，本发明是丙烯酸树脂膜的制造方法，特征是为制造上述丙烯酸树脂膜的方法，将丙烯酸树脂组合物熔融挤出后，由镜面辊和橡胶辊或轧辊进行夹持制膜。

进而，本发明是将上述丙烯酸树脂膜 60° 表面光泽度高的面作为连接面，使该丙烯酸树脂膜在基材上进行层合形成的丙烯酸树脂膜的层合体。

作为构成本发明丙烯酸树脂膜的树脂，可以使用以前公知的各种丙烯酸树脂。但优选使用下述的丙烯酸树脂组合物 (A)、下述的含有多层构造聚合物的丙烯酸树脂组合物 (B)、或者，下述的含有消光剂的丙烯酸树脂组合物 (C)。这些丙烯酸树脂组合物 (A) — (C) 的热变形温度在 $60-115^\circ\text{C}$ 的范围内。

首先，对丙烯酸树脂组合物 (A) 进行说明。丙烯酸树脂组合物 (A) 是由含橡胶聚合物 (A-1) 5.5-99.9 质量份和以甲基丙烯酸烷基酯为主成分得到的热可塑性聚合物 (A-2) 0.1-94.5 质量份 [成分 (A-1) 和成分 (A-2) 的合计为 100 质量份] 形成的树脂组合物。

在丙烯酸树脂组合物 (A) 中所用的含橡胶聚合物 (A-1) 是具有 2 层以上多层构造的含橡胶聚合物, 其形成是在作为具有以丙烯酸烷基酯为主成分得到 1 层或 2 层以上构造的内层的弹性共聚物 (a-1) 的存在下, 将以甲基丙烯酸烷基酯为主成分的单体进行接枝聚合作为含有 1 层或 2 层以上构造的外层形成的硬质聚合物 (a-2)。

作为弹性共聚物 (a-1) 中使用的丙烯酸烷基酯, 有以前公知的各种丙烯酸烷基酯。特别是丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等。这种丙烯酸烷基酯是用作构成弹性共聚物 (a-1) 的单体中的主要成分。具体讲, 丙烯酸烷基酯的用量, 在总单体中最好为 35-99.9 质量%。当用量在 35 质量%以上时, 膜可具有良好的成形性。进而, 用量最好在 50 质量%以上。这些用量的各个范围, 在弹性共聚物 (a-1) 具有 2 层以上构造时, 示出了作为全体弹性共聚物 (a-1) 的丙烯酸烷基酯的用量。例如, 将弹性共聚物 (a-1) 形成硬芯构造时, 第 1 层 (芯部) 的丙烯酸烷基酯用量也可低于 35 质量%。

作为构成弹性共聚物 (a-1) 的单体, 与丙烯酸烷基酯一起也可以使用能与它共聚的其他乙烯基单体。使用其他乙烯基单体时, 其用量, 在总单体中最好在 64.9 质量%以下。作为其他的乙烯基单体。例如最好是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯等甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯、丙烯腈等。这些可单独使用 1 种, 也可使用 2 种以上的组合。

作为构成弹性共聚物 (a-1) 单体的一部份, 最好使用交联性单体。作为交联性单体, 例如有二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、酞酸二烯丙酯、三烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基异三聚氰酸酯、二乙烯基苯、马来酸二烯丙酯、三羟甲醇丙烷三丙烯酸酯、烯丙基肉桂酸酯等。这些可单独使用 1 种, 或 2 种以上组合使用。交联性单体的用量, 在总单体中最好为 0.1-10 质量%。

含橡胶聚合物 (A-1) 是 2 层以上的多层构造的含橡胶聚合物, 其形成是在以上说明的弹性共聚物 (a-1) 的存在下, 使以甲基丙烯酸烷基酯为主成分的单体进行接枝聚合形成的硬质聚合物 (a-2)。即, 弹性共聚

物(a-1)构成内层,硬质聚合物(a-2)构成外层。

在为得到硬质聚合物(a-2)的接枝聚合中,将甲基丙烯酸烷基酯用作主成分。具体讲,甲基丙烯酸烷基酯的用量,在接枝聚合中所用总单体中最好为50质量%以上。作为甲基丙烯酸烷基酯,例如有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯等。

作为为获得硬质聚合物(a-2)在接枝聚合中使用的单体,也可以与甲基丙烯酸烷基酯一起使用能与其共聚的其他乙烯基单体。使用其他乙烯基单体时,其用量,在总单体中最好50质量%以下。作为其他的乙烯基单体,例如有丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸环己酯等丙烯酸烷基酯、苯乙烯、丙烯腈等。这些可使用1种,也可2种以上混合使用。

通过在弹性共聚物(a-1)的存在下,用1段以上对这些个单体进行接枝聚合,形成外层的硬质聚合物(a-2),得到含橡胶聚合物(A-1)。在含橡胶聚合物(A-1)中,硬质聚合物(a-2)的量,对于100质量份弹性共聚物(a-1),最好为10-400质量份,更好为20-200质量份。

含橡胶聚合物(A-1)的粒径为0.01-0.5 μm 、最好为0.08-0.3 μm 。特别从制膜性考虑,该粒径更好为0.08 μm 以上。

含橡胶聚合物(A-1)的制造方法,即,为形成弹性共聚物(a-1)的聚合方法和为形成硬质聚合物(a-2)的聚合方法,例如,可使用以前公知的乳化聚合法。聚合温度,根据所用聚合引发剂的种类和用量的最佳值不同,通常,最好在40 $^{\circ}\text{C}$ 以上,更好60 $^{\circ}\text{C}$ 以上,最好95 $^{\circ}\text{C}$ 以下,更好120 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

作为聚合引发剂,可使用以前公知的各种引发剂。聚合引发剂可以是水相、单体相中的任何一种,或者两种同时添加。

作为乳化聚合中使用的乳化剂,有阴离子型、阳离子型、非离子型的表面活性剂,最好是阴离子型表面活性剂。作为阴离子型表面活性剂,例如有油酸钾、硬脂酸钠、肉豆蔻酸钠、N-月桂酰肌氨酸钠、链烯基琥珀酸二钾等羧酸型表面活性剂,月桂基硫酸钠等硫酸盐型表面活性剂;二辛基硫代琥珀酸钠、十二烷基苯磺酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠等磺

酸盐型表面活性剂；聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸钠等磷酸盐型表面活性剂；等等。

由乳化聚合得到的聚合物乳胶，例如，用网眼 $100\ \mu\text{m}$ 以下的过滤器进行过滤，随后，利用酸凝固法、盐凝固法、冻结凝固法、喷雾干燥法等公知的凝固法进行凝固。在酸凝固法中，可使用硫酸、盐酸、磷酸等无机酸、醋酸等有机酸。在盐凝固法中，可使用硫酸钠、硫酸镁、硫酸铝、氯化钙等无机盐，醋酸钙、醋酸镁等有机盐。对凝固的聚合物进一步进行洗涤、脱水、干燥等，得到含橡胶聚合物 (A-1)。

在丙烯酸树脂组合物 (A) 中使用的热可塑性聚合物 (A-2)，是以甲基丙烯酸烷基酯为主成分得到的聚合物，可以使用以前公知的各种聚合物。

作为热可塑性聚合物 (A-2)，是将具有 1-4 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯 50-99.9 质量份、丙烯酸烷基酯 0.1-50 质量份和可与它们共聚的其他乙烯基单体 0-49.9 质量份，合计 100 质量份，进行聚合得到的，虽然是还原粘度（将聚合物 0.1g 溶于 100ml 氯仿中， 25°C 下测定）在 0.1L/g 以下的聚合物，但从制膜性看最为理想。

作为为得到热可塑性聚合物 (A-2) 而使用的甲基丙烯酸烷基酯，例如最好是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等，其中更好的是甲基丙烯酸甲酯。

作为为得到热可塑性聚合物 (A-2) 而使用的单体，也可以与甲基丙烯酸烷基酯一起使用能共聚的其他乙烯基单体。以上列举的最佳聚合物也可以使用，作为其他的乙烯基单体，最好是丙烯酸烷基酯。作为丙烯酸烷基酯的具体实例，有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等。丙烯酸烷基酯的用量最好 0.1-50 质量份。除丙烯酸烷基酯外的其他乙烯基单体，也可以作为可共聚的其他乙烯基单体使用，该乙烯基单体的用量最好在 49.9 质量%以下。作为具体实例，有苯乙烯等芳香族乙烯基化合物、丙烯腈等氰化乙烯基单体、马来酸酐、衣康酸酐等不饱和二羧酸酐，N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等。

热可塑性聚合物 (A-2) 的制造方法，没有特殊限定，例如可使用悬

浊聚合、乳化聚合、嵌段聚合等各种聚合方法。聚合时，可使用链转移剂，其他的聚合助剂等。可以使用各种的链转移剂，最好是硫醇类的链转移剂。

热可塑性聚合物(A-2)的还原粘度，虽然在 0.1L/g 以下，由于在膜原料树脂熔融时产生适度的延伸，形成良好的制膜性，所以最为理想。若还原粘度在 0.05L/g 以上时，膜不会脆化，所以在制膜和印刷时，不会产生断裂。

以下，对丙烯酸树脂组合物(B)进行说明，丙烯酸树脂组合物(B)，作为基本构造，具有下示的最内层聚合物(B-a)，下示的交联弹性聚合物(B-b)和下示的最外层聚合物(B-C)，进而，在由交联弹性聚合物(B-b)形成层和由最外层聚合物(B-C)形成层之间，至少有一层下示的中间层(B-d)。丙烯酸烷基酯的含有率、以交联弹性聚合物(B-b)、中间层(B-d)，最外层聚合物(B-C)的顺序减少。是以这种多层构造聚合物作为主成分形成的树脂组合物。

丙烯酸树脂组合物(B)中使用的最内层聚合物(B-a)是按如下聚合得到的聚合物，即，具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯或具有 1-4 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯(B-a1) 80-100 质量份，具有可共聚的二重键的其他单体(B-a2) 0-20 质量份，和多官能性单体(B-a3) 0-10 质量份，对于以上合计 100 质量份，添加接枝交叉剂 0.1-5 质量份的单体组合物。

在最内层聚合物(B-a)中使用的(甲基)丙烯酸烷基酯(B-a1)中，作为具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯，例如有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯等，最好是 Tg 低的丙烯酸烷基酯。这些可使用 1 种，或 2 种以上组合使用。

(甲基)丙烯酸烷基酯(B-a1)中，作为具有 1-4 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯，有甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯。这些可使用 1 种、或 2 种以上组合使用。

(甲基)丙烯酸烷基酯(B-a1)，在随后的多阶段中，统一使用的情

况最好，根据所得最终产品的要求，可将 2 种以上单体混合，也可使用其他种类的（甲基）丙烯酸烷基酯。

作为具有可共聚二重键的其他单体（B-a2），例如有丙烯酸高级烷基酯、丙烯酸低级醇盐酯、丙烯酸氨基乙基酯、丙烯酸酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸等的丙烯酸性单体。也可以使用苯乙烯、烷基置换的苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈等。

作为多官能性单体（B-a3），例如有二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1, 3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸 1, 4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯等二甲基丙烯酸烷撑乙二醇酯。也可以使用二乙烯基苯、三乙烯基苯等多乙烯基苯、二丙烯酸烷撑乙二醇酯等。这些单体，通常对含它的层本身有效地起到交联作用，而对和其它层的层间结合却不起作用。即使完全不使用多官能性单体（B-a3），仅限于接枝交叉剂的存在下，仍能获得稳定的多层构造体。例如，严格要求高温强度等时，可根据其目的任意使用多官能性单体（B-a3）。

作为上述接枝交叉剂，例如有共聚性的 α 、 β -不饱和羧酸或二羧酸的烯丙基、甲代烯丙基或丁烯基的酯。其中，丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸等的烯丙基酯最好，特别是甲基丙烯酸烯丙基酯具有优良的效果。也可以使用三烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基异三聚氰酸酯等。这样的接枝交叉剂，在化学结合时，主要是其酯的共轭不饱和键的反应，远比烯丙基、甲代烯丙基或丁烯基快得多。实际上反应缓慢的烯丙基、甲代烯丙基或丁烯基的相应部分，在次层聚合物的聚合中起着有效地作用，付与相邻二层间以接枝键。

接枝交叉剂的用量及其重量，对于成分（B-a1）-（B-a3）合计 100 质量份，可在 0.1-5 质量份的范围内进行添加。该添加量若在 0.1 质量份以上，接枝键的有效量会增多。若在 5 质量份以下，可以适度控制与第 2 段中聚合形成的交联弹性聚合物（B-b）的反应量，可防止由二层弹性体构造形成的二层交联橡胶弹性体的弹性降低。其添加量最好为 0.5-2 质量份。

在丙烯酸树脂组合物（B）中，最内层聚合物（B-a）的含量最好为

5-35 质量%，更好为 5-15 质量%份。最好是低于交联弹性聚合物 (B-b) 的含量。

丙烯酸树脂组合物 (B) 中使用的交联弹性聚合物 (B-b) 是对多层构造聚合物付与橡胶弹性的主要成分，是按如下聚合得到的聚合物 (B-b)，即，具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯 (B-b1) 80-100 质量份，具有可共聚二重键的其他单体 (B-b2) 0-20 质量份和多官能性单体 (B-b3) 0-10 质量份，相对合计 100 质量份，添加接枝交叉剂 0.1-5 质量份的单体组合物。

作为交联弹性体 (B-b) 中所用成分 (B-b1) - (B-b3) 和接枝交叉剂等的具体实例，与在上述最内层聚合物 (B-a) 中说明的各成分 (B-a1) - (B-a3) 和接枝交叉剂一样。

在丙烯酸树脂组合物 (B) 中，交联弹性聚合物 (B-b) 的含量最好为 10-45 质量%。最好高于最内层聚合物 (B-a) 的含量。

丙烯酸树脂组合物 (B) 中所用的最外层聚合物 (B-C) 是对丙烯酸树脂分配制膜性、成形性的有效成分，是按如下聚合得到的玻璃转变温度在 60℃ 以上的聚合物，即，由 1-4 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯 (B-C1) 51-100 质量份和有可共聚二重键的其他单体 (B-C1) 0-49 质量份形成的单体。

作为最外层聚合物 (B-C) 中使用的甲基丙烯酸烷基酯 (B-C1) 和其他单体 (B-C2)，可举出与最内层聚合物 (B-a) 中使用的甲基丙烯酸烷基酯 (B-a1) 和其他单体 (B-a2) 的实例相同的单体。

丙烯酸树脂组合物 (B) 中最外层聚合物 (B-C) 的含量最好为 10-80 质量%。

在丙烯酸树脂组合物 (B) 中使用的中间层 (B-d) 是由按以下聚合得到的聚合物形成的层，即，具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯 (B-d1) 10-90 质量份、具有 1-4 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯 (B-d2) 90-10 质量份、具有可共聚二重键的单体 (B-d3) 0-20 质量份和多官能性单体 (B-d4) 0-10 质量份，相对于合计 100 质量份添加接枝交叉剂 0.1-5 质量份的单体组合物。是丙烯酸烷基酯量从交联弹性聚合物 (B-b) 向最

外层 (B-C) 顺序减少的层。

作为中间层 (B-d) 中所用的各成分 (B-d1) - (B-d4) 和接枝交叉剂, 有与最内层聚合物 (B-a) 中所用各成分 (B-a1) - (B-a3) 和接枝交叉剂的列举实例一样。中间层 (B-d) 中的丙烯酸烷基酯含有比率 (单体构成比率), 设定为低于交联弹性聚合物 (B-b) 中丙烯酸烷基酯的含有比率, 并设定为高于最外层 (B-C) 中丙烯酸烷基酯的含有比率。

丙烯酸树脂组合物 (B) 中的中间层 (B-d) 含量最好为 5-35 质量%。该含量在 5 质量%以上, 作为中间层有效地发挥了功能, 若在 35 质量%以下, 最终聚合物的平衡性很好。

丙烯酸树脂组合物 (B) 是由上述各最内层聚合物 (B-a)、交联弹性聚合物 (B-b)、中间层 (B-d) 和最外层聚合物 (B-c) 各层构成的多层构造聚合物, 作为主成分形成的。为了制造该多层构造聚合物, 可在同一体系内依次进行获得上述 4 种聚合物 (B-a) - (B-c) 的多阶段聚合。但此情况, 除了由 4 种聚合物 (B-a) - (B-c) 构成多层构造聚合物外, 还趋于生成单独聚合物粒子和 2-3 层构造的聚合物粒子。即, 本发明中所说的丙烯酸树脂组合物 (B), 是指也包括从上述 4 种聚合物 (B-a) - (B-c) 构成多层构造聚合物以外的混杂情况的树脂组合物。

作为丙烯酸树脂组合物 (B) 的制造方法, 最适宜的是利用乳化聚合方法逐次多段聚合的方法。但并不仅限于此, 例如, 乳化聚合后, 在最外层聚合物 (B-c) 的聚合时, 也可通过转换成悬浊聚合体系的乳化悬浊聚合进行制造。

利用乳化聚合等得到的聚合物乳胶, 例如用网眼 100 μm 以下的过滤器进行过滤, 随后, 利用酸凝固法、盐凝固法、冻结凝固法、喷雾干燥法等公知的凝固法进行凝固。对于酸凝固法, 可使用硫酸、盐酸、磷酸等无机酸、醋酸等有机酸。对于盐凝固法, 可使用硫酸钠、硫酸镁、硫酸铝、氯化钙等无机盐、醋酸钙、醋酸镁等有机盐。将凝固的聚合物可进一步洗净、脱水、干燥。

以下对丙烯酸树脂组合物 (C) 进行说明。

丙烯酸树脂组合物 (C), 是对 100 质量份上述丙烯酸树脂组合物 (A)

或丙烯酸树脂组合物(B)，添加 0.1-40 质量份消光剂形成的树脂组合物。通过使用消光剂，在 2 次成形加工时，可减轻因热引起丙烯酸树脂膜恢复光泽。

作为丙烯酸树脂组合物(C)中使用的消光剂，有有机型、无机型以前公知的各种消光剂。从消光性、制膜性、成形性考虑，最好将下示的含有羟基的聚合物(D)或(E)用作消光剂。

含有羟基的聚合物(D)是按如下聚合得到的聚合物，即，具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯 1-80 质量份、具有 1-13 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯 10-99 质量份和具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯 0-79 质量份，由合计 100 质量份形成的单体。

作为在含有羟基的聚合物中使用的具有 1-8 个碳原子烷基的(甲基)丙烯酸羟烷基酯，例如，有甲基丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸 2, 3-二羟基丙酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 4-羟基丁酯等。其中，最好的是甲基丙烯酸 2-羟基乙酯。该(甲基)丙烯酸羟烷基酯的用量为 1-80 质量份。该用量在 1 质量份以上时，消光效果很充分。80 质量份以下时，粒子的分散性很好，膜的制膜性也很好。从消光性和制膜性方面考虑，该用量最好为 5-50 质量份，更好为 20-50 质量份。

另一方面，在车辆内装饰用途中，由于芳香剂、整发料等有可能附着在内装部件上，所以一般对内装部件要求有耐化学品性。为了实现膜耐这些化学品的性质，(甲基)丙烯酸羟烷基酯的用量最好为 5-25 质量份，从同时存在消光性和耐化学品性方面看，最好为 10-20 质量份。

作为含有羟基的聚合物(D)中使用的含有 1-13 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯，例如甲基丙烯酸甲基、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等低级甲基丙烯酸烷基酯，其中，最适宜的是甲基丙烯酸甲酯。该甲基丙烯酸烷基酯的用量为 10-99 质量份，最好 30-90 质量份。

在含有羟基的聚合物(D)中使用的具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸烷基酯，具体讲，最好是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等低级丙烯酸烷基酯。该丙烯酸烷基酯的用量为 0-79 质量份，最好 0.5-40 质量份，更好 5-25 质量份。

另一方面，从耐化学品性考虑，含有羟基的聚合物（D）的玻璃转变温度最好在 80℃ 以上，更好在 90℃ 以上。这时，丙烯酸烷基酯必须在 0-5 质量份以下的范围内使用，最好在 0-2 质量份以下的范围内使用。

含有羟基的聚合物（E）是按如下聚合得到的聚合物，即，具有 1-8 个碳原子烷基的丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯 5-80 质量份、具有 1-13 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯 10-94 质量份，和芳香族乙烯基单体 1-80 质量份，合计 100 质量份形成的单体组合物。

作为含有羟基的聚合物（E）中使用的具有 1-8 个碳原子烷基的（甲基）丙烯酸羟烷基酯，可以使用与含有羟基的聚合物（D）的情况相同的。丙烯酸羟烷基酯的用量为 5-80 质量份。该用量在 5 质量份以上时，消光效果很充分，80 质量份以下时，粒子的分散性很好，膜的制膜性很好。从消光性、制膜性、耐化学品性考虑，该用量最好为 5-50 质量份，更好为 10-20 质量份。

作为含有羟基的聚合物（E）中使用的具有 1-13 个碳原子烷基的甲基丙烯酸烷基酯，可以使用与含有羟基的聚合物（D）的情况相同的。该甲基丙烯酸烷基酯的用量为 10-94 质量份，最好为 50-90 质量份。

在含有羟基的聚合物（E）中使用的芳香族乙烯基单体，具体讲可使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等公知的。其中，最好是苯乙烯。使用芳香族乙烯基单体可以提高膜状物的耐化学品性。芳香族乙烯基单体的用量为 1-80 质量份。最好 5-40 质量份，更好 5-20 质量份。

从耐化学品性考虑，含羟基的聚合物（E）的玻璃转变温度最好 80℃ 以上，更好 90℃ 以上。

具有羟基的聚合物（D）或（E），其固有粘度可在 0.05-0.3L/g 的范围内调节，从实现消光性和外观方面看，最为理想。更好是 0.06-0.15L/g 范围内。为了调节分子量，最好使用硫醇等聚合调节剂。作为硫醇，可使用正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇等。但并不限于这些，可使用以前公知的各种硫醇。

具有羟基的聚合物（D）或（E）的制造方法，虽然没有特殊限定，但最好是悬浊聚合、乳化聚合等。作为悬浊聚合的引发剂，可以使用以

前公知的各种聚合引发剂，具体有有机过氧化物、偶氮化合物等。作为悬浊稳定剂，可使用以前公知的各种稳定剂，具体有有机胶体性高分子物质、无机胶体性高分子物质、无机微粒子和它们与表面活性剂的组合等。悬浊聚合，通常是在悬浊稳定剂的存在下，使单体类与聚合引发剂一起进行水性悬浊。除此之外将可溶于单体中的聚合物溶入单体内使用，也可进行悬浊聚合。

消光剂的添加量，对于 100 质量份的丙烯酸树脂组合物 (A) 或丙烯酸树脂组合物 (B)，为 0.1-40 质量份。添加量在 0.1 质量份以上，可实现充分的消光效果，为了获得好消光性，最好添加 1 质量份以上。

作为消光剂，使用具有羟基的聚合物 (D) 或 (E) 时，膜的拉伸度等物性几乎不会恶化。因此，使用膜需要真空成形的内模塑成形法时，不会引起膜断裂等现象，使用良好。

本发明中，对于 100 质量份的丙烯酸树脂组合物 (A) 或丙烯酸树脂组合物 (B) 也可以配合 0.1-20 质量份的下示热可塑性聚合物 (F) 使用。

热可塑性聚合物 (F)，是由甲基丙烯酸甲酯 50-100 质量份和可与其共聚的其他乙烯基单体 0-50 质量份，合计 100 质量份聚合形成的聚合物的还原粘度(将 0.1g 聚合物溶于 100ml 氯仿中，25℃下测定)超过 0.2L/g 的热可塑性聚合物。通过使用该热可塑性聚合物 (F)，由于提高了膜制膜性，特别是需要厚度精度很高和制膜速度快时，是很有效的，由于热可塑性聚合物 (F) 的还原粘度超过 0.2L/g，所以能形成厚度精度良好的膜。该还原粘度通常为 0.2-2L/g，最好为 1.2L/g 以下。

在热可塑性聚合物 (F) 中，作为可与甲基丙烯酸甲酯共聚的其他乙烯基单体，例如有丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸甲酯，此外还有甲基丙烯酸烷基酯、芳香族乙烯基化合物、乙烯基氰化合物等。

作为制造热可塑性聚合物 (F) 的聚合方法，最好是乳化聚合法。在热可塑性聚合物 (F) 的制造方法中，例如，将利用乳化聚合法制造的聚合物乳胶利用各种凝固剂进行分离回收，或者，利用喷雾干燥，分离回收固体成分，得到聚合物粉末。

在本发明中，根据需要使用的热可塑性聚合物 (F) 的最好用量，对

于100质量份的丙烯酸树脂组合物(A)或丙烯酸树脂组合物(B),为0.1-20质量份。该用量在0.1质量份以上时,可实现提高制膜性的效果,另一方面,在20质量份以下时,树脂组合物形成适宜的粘度,获得良好的制膜性。

本发明的丙烯酸树脂膜,根据需要,可以含有一般的配合剂,例如,稳定剂、润滑剂、加工助剂、增塑剂、耐冲击助剂、发泡剂、填充剂、着色剂、紫外线吸收剂等。

就基材保护方面,为了付与耐气候性,最好添加紫外线吸收剂。这种紫外线吸收剂的分子量,最好300以上,更好400以上。若分子量在300以上,在喷射成形模具内实施真空成形或压缩空气压成形时难以挥发,很难产生模具污染。紫外线吸收剂的种类没有特殊限定,最好是分子量在400以上的苯并三唑类紫外线吸收剂、分子量400以上的三嗪类紫外线吸收剂。作为前者的市售品,例如有チバガイギー社的商品名チヌビン234、旭电化工业社的商品名アデカスタブLA-31,作为后者的市售品,有チバガイギー社的商品名チヌビン1577等。

特别是使用含有羟基的聚合物(D)或(E)时,从消光性方面考虑,最好以0.01-3质量份的比率配合磷类化合物。添加量在0.01质量份以上时消光性好,使用3质量份以下时,从经济观点考虑最为理想,最好的配合量为0.1-1质量份。

作为磷类化合物的具体实例,有烷基磷化物、烷芳基磷化物、芳基磷化物、壬苯基磷化物、烷基壬苯基磷化物等磷化物类化合物;三烷基磷酸酯、三聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、二烷基磷酸酯和它的金属盐、二聚氧乙烯烷基醚磷酸酯和它的金属盐、烷基磷酸酯和它的金属盐、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯和它的金属盐等磷酸酯类化合物;二烷基烷基亚磷酸酯、烷基烷基亚磷酸酯和它的金属盐等亚磷酸酯类化合物等等。其中,从实现消光性看,最好是磷化物类化合物。在磷化物类化合物中,在磷化基周边没有庞大的置换基的,就实现消光性更为理想。

本发明,最好通过将上述各种丙烯酸树脂加工成规定的膜状物获得。在该丙烯酸树脂中,不溶于氯仿的凝胶含有率最好为5-75质量%。该凝

胶含有率在 5 质量%以上时，实际上由于在含橡胶聚合物的丙烯酸树脂中的含量达到 5 质量%以上，膜不会脆化，所以制膜性很好。若在 75 质量%以下，制膜时得到适度的熔融张力，制膜性很好。该凝胶含有率更好为 10-60 质量%。

丙烯酸树脂的热变形温度最好为 60-115℃。该热变形温度在 60℃以上，制膜时，膜的熔融粘度适度增高，由镜面辊的剥离性很好，可防止卷绕在镜面辊上等问题。若该热变形温度在 115℃以下，追随橡胶辊或轧辊的性能很好，与橡胶辊或轧辊接触的面实现良好的消光性，同样，镜面辊向丙烯酸树脂膜的镜面转印性很好，增加了与镜面辊接触面的平滑性，从而减少了漏印刷。该热变形温度最好 70-105℃，更好为 80-95℃。

作为制造本发明丙烯酸树脂膜的方法，可以使用以前公知的各种方法。特别是利用 T 模具法等熔融挤出法将丙烯酸树脂组合物加工成膜状物后，最好用镜面辊和橡胶辊或轧辊夹持制膜的方法。特别是用镜面辊和橡胶辊夹持的方法，与用镜面辊和轧辊夹持的方法比较，就能够制造出厚度为 50 μm 比较薄的膜这一点，更为理想。在压延法中，在最后将夹持膜的 2 个镜面辊的一侧改变成橡胶辊或轧辊，也可制膜。或者，利用公知的方法，一旦形成膜状物后，再次将丙烯酸树脂膜加热到玻璃点转变温度以上，用镜面辊和橡胶辊或轧辊夹持进行制造。

作为镜面辊可使用以前公知的各种镜面辊。最好是实施镀铬加工的表面粗糙度在 0.5S 以下的辊。

制膜时，提高镜面辊的温度，使对橡胶辊或轧辊的追随性很好，与橡胶辊或轧辊相接的面实现良好的消光性，同样，镜面辊向丙烯酸树脂膜的镜面转印性也很好，增加了与镜面辊接触面的平滑性，并减少了漏印刷。但是，温度过高时，丙烯酸树脂膜从镜面辊的剥离性变差，有时会卷绕丙烯酸树脂膜。当镜面辊的温度过低时，镜面辊向丙烯酸树脂膜的镜面转印性变差，减轻漏印刷的效果差，膜很容易折皱。根据丙烯酸树脂的玻璃点转变温度，必须在 20-140℃内用冷却辊进行调温。该温度范围最好为 50-120℃，更好为 60-100℃。

作为橡胶辊，可使用以前公知的各种橡胶辊。特别是从耐热性方面考虑，最好是硅橡胶制的。为了获得良好的消光性，最好用加入砂的硅橡胶。对于丙烯酸树脂膜，由于根据用途形成不同的最佳消光外观，所以向硅橡胶中添加砂的粒度和量也随用途而变动。具体讲，例如，可以使用添加了 50 质量%平均粒度为 $40\mu\text{m}$ 砂的硅橡胶辊等。也可以使用轧辊代替橡胶辊。作为轧辊可使用以前公知的各种轧辊。

进行熔融挤出时，最好利用 200 目以上的网筛，一边过滤熔融状的丙烯酸树脂，一边进行挤出。

用以上方法制得的丙烯酸树脂膜的〔（与镜面辊侧接触膜面的 60° 表面光泽度）-（不与镜面辊侧接触膜面的 60° 表面光泽度）〕值，可根据制膜条件、橡胶辊和轧辊等非镜面辊的种类进行控制。其表面光泽度之差在 5% 以上。从漏印刷性和消光性方面考虑是必须的。该表面光泽度之差最好为 10% 以上，更好为 15% 以上。

由于与镜面辊相接的膜面上要进行镜面转印，所以必须显著减少由形成漏印刷的杂物引起的表面突起。因此，对与镜面辊侧接角面实施印刷时，可显著降低漏印刷。另一方面，不与镜面辊侧接触面的 60° 表面光泽度，可根据橡胶辊或轧辊等非镜面辊的种类进行控制。从艺术性、消光外观考虑，该表面光泽度最好在 50% 以下，进而在 20% 以下，更好在 10% 以下。

在 120°C 上加热 48 小时，最好是使膜面 60° 表面光泽度达到 50% 以下的丙烯酸树脂膜。

其加热后的表面光泽度达到 20% 以下更好，达到 10% 以下特好。为了得到这样的丙烯酸树脂膜，最好添加含有羟基的聚合物（D）或（E），使用这样的丙烯酸树脂，在进行插入成形和内模塑成形时，成形后可减少光泽恢复。

在相同表面光泽度的膜中进行比较时，丙烯酸树脂膜的热变形温度越高，在插入成形和内模塑成形时，越能减少光泽恢复性。

因此，从插入成形和内模塑成形时光泽恢复性方面考虑，提高丙烯酸树脂的热变形温度是有利的。从上述由镜面辊的剥离性、对橡胶辊或

轧辊的追随性、成形时光泽恢复方面考虑时，热变形温度最好 85°C – 105°C ，更好为 90°C – 100°C 。

本发明的丙烯酸树脂膜，利用适当印刷法实施绘图印刷使用时，特别有用。例如，将实施印刷的丙烯酸树脂膜作为装饰代用膜，在要求的基材（成形品等）上进行层合，可以很简便地获得付与艺术性的层合体（层合成形品）。

在对丙烯酸树脂膜实施印刷时，最好对膜的单侧实施印刷处理，对膜的 60° 表面光泽度高的一面实施印刷处理，优选减少漏印刷点。在基材上层合丙烯酸树脂膜时，该印刷面与基材接触进行层合，但是从付与印刷面的保护和高级感出发有利。作为印刷方法可以使用凹印印刷法，苯胺印刷法和丝网印刷法等，以前公知的印刷方法，根据需要进行着色处理。

进行印刷的面中的漏印刷个数，漏印刷个数为 10 个/ m^2 以下，有利于艺术性和装饰性。漏印刷个数在 10 个/ m^2 以下时，该膜层合成形品形成良好的外观，该漏印刷个数最好在 5 个/ m^2 以下，更好在 1 个/ m^2 以下。

在以前公知的消光膜中，实施印刷时，漏印刷个数趋于超过 10 个/ m^2 。对于这样的膜，例如，实施木纹印刷时，所见到的漏印刷宛如轧压划痕，不会导致外观明显的降低。然而，例如实施金属调印刷时，由于观察到明显的缺陷，所以导致艺术性和外观降低，形成具有漏印刷的次品，并导致制造合格率低下。另一方面，若使用本发明的丙烯酸树脂膜，可减少漏印刷点。即明显提高了其工业利用价值。

丙烯酸树脂膜的厚度在 $300\mu\text{m}$ 以下。用作装饰代用膜时，其厚度最好为 50 – $300\mu\text{m}$ 。该厚度在 $50\mu\text{m}$ 以上时，可获得充分深度的成形品外观。特别是在形成复杂的形状时，通过拉伸可得到充分的厚度。另一方面，厚度在 $300\mu\text{m}$ 以下时，由于形成适度的刚性。所以提高了层合性和二次加工性等。就单位面积质量看，在经济上是很有利的，进而制膜性稳定，容易制膜。

为了利用通常的涂布装饰在成形品表面上形成足够厚度涂膜，必须反复涂布十几次，造成费用浪费，生产效率极差。与其相反，若使用本

发明的丙烯酸树脂膜，由于其本身已形成涂膜，所以能非常容易地形成厚的涂膜，在工业应用上极为有利。

在将丙烯酸树脂膜层合在基材上时，最好使膜 60° 表面光泽度高的面（按要求实施印刷的面）与基材接触层合，从对印刷面保护和付与高级感看，最为理想。

作为基材，例如有树脂成形品。作为构成该成形品的树脂，最好是能与丙烯酸树脂膜熔融接合的树脂，例如有 ABS 树脂、AS 树脂、聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、氯乙烯树脂、丙烯酸树脂、聚酯型树脂、或以它们为主成分的树脂。其中，就接合性考虑，最好是 ABS 树脂、AS 树脂、聚碳酸酯树脂、氯乙烯树脂、或以它们为主成分的树脂，更好是 ABS 树脂、聚碳酸酯树脂、或以它们为主成分的树脂。但是，即使是聚烯烃树脂等不能热熔合的基材树脂，通过接合性层，仍能使丙烯酸树脂膜与基材形成层合体。

在将本发明的丙烯酸树脂膜在二元形状的基材上形成层合体时，对于可热熔合的基材，可使用热层等公知的方法。对于不能热熔合的基材，通过粘合剂也可以贴合。在三元形状的基材上形成层合体时，可采用插入成形法和内模塑成形法等公知的成形方法。其中，就生产效率看，最好是内模塑成形法。

在内模塑成形法中，将丙烯酸树脂膜加热后，在具有能形成真空的型具内进行真空成形。利用这种内模塑成形法，由于能以一道工序进行膜成形和喷射成形。从作业性和经济性方面考虑最为理想。加热温度最好在丙烯酸树脂膜的软化温度以上。通常，加热温度左右着膜的热性质或成形品的形状，所以最好在 70℃ 以上。然而，温度太高时，会产生光泽恢复，有损于消光性。产生光泽恢复的温度也左右着膜的热性质或成形品的形状，所以通常加热温度最好在 170℃ 以下。

一般讲，在利用真空成形对膜付与三元形状时，型具角落处不会产生泛白，和向角落处的追随性是很重要的，就此而言，真空成形法是最大限度地有效利用丙烯酸树脂膜特性的加工方法。即，丙烯酸树脂膜在高温时具有很好的拉伸度，在真空成形法中非常有利。

在真空成形时，与丙烯酸树脂膜相接触的模具，最好进行轧纹加工处理。通过这种轧纹加工处理，在内模塑成形时可减少光泽恢复。

若利用内模塑成形法，以这种真空成形付与三元形状后，再利用喷射成形使丙烯酸树脂膜与基材树脂熔融形成一体化，得到表层上具有丙烯酸树脂层合膜层的丙烯酸层合成品。

作为该丙烯酸层合成品品的用途，虽没有特殊限定，例如可用于控制箱、变速箱等汽车内装部件、摩托车的外壳等车辆的外装部件、家庭制品、家具、建材等，以前实施消光涂饰的各种部件。使用了玻璃转变温度在 80℃ 以上的含有羟基的聚合物 (D) 或 (E) 的本发明丙烯酸树脂膜具有优良的耐化学品性等，作为车辆内装用层合体的表层是非常有用的。

具体实施方式

以下利用实施例更详细地说明本发明，但本发明并不受这些实施例所限。实施例中[份]表示为[质量份]。实施例中缩写符号如下。

甲基丙烯酸甲酯	MMA
丙烯酸甲酯	MA
丙烯酸丁酯	BA
苯乙烯	st
α -甲基苯乙烯	α m-ST
环己基马来酰亚胺	CHMI
甲基丙烯酸羟乙酯	HEMA
甲基丙烯酸烯丙酯	AMA
1, 3-丁二醇二甲基丙烯酸酯	1, 3BD
叔-丁基过氧化氢	tBH
叔-己基过氧化氢	tHH
月桂基过氧化物	LPO
正-辛基硫醇	nOM

实施例中的各种物性测定，按如下方法进行。

1) 还原粘度 固有粘度

热可塑性聚合物(A-2)和(F)的还原粘度和具有羟基的聚合物(D)和(E)的固有粘度,使用サン电子工业 AVL-2C 自动粘度计,溶剂使用氯仿,在 25℃下测定。在还原粘度的测定中,使用的样品液是在 100ml 氯仿中和溶解 0.1g 的溶液。

2) 粒径:

关于含橡胶聚合物(A-1)和多层构造聚合物(丙烯酸树脂组合物(B)的粒径,对用乳化聚合物得到的这些聚合物的乳胶最终粒径,用大塚电子(株)制的光散乱光度计 DLS-700,以动的光散乱法进行测定。

3) 60°表面光泽度

60°表面光泽度,使用光泽计(ムラカミカテーリサーチテボテトリ一制、GM-26D 型)进行测定。

4) 丙烯酸树脂组合物的热变形温度

将加工成膜状物的前的丙烯酸树脂颗粒,按照 ASTM D648 标准,喷射成形的热变形温度的测定试片,将其在 80℃下进行 24 小时退火,在低荷重的条件下(0.45Mpa),按照 ASTM D648 的标准,测定该实验片的热变形温度。

5) 丙烯酸树脂组合物的凝胶含有率

将形成膜状之前的丙烯酸树脂颗粒溶解在氯仿中,调制成 1 质量%的氯仿溶液,25℃下放置一昼夜,随后,以 16000 转/分进行离心分离 90 分钟,除去上清液,将干燥后的不溶成分的质量%作为凝胶含有率。

6) 漏印刷个数

对丙烯酸树脂膜与镜面冷却辊接触侧的面进行凹版印刷绘图,对 5m²进行肉眼检查,测定出漏印刷个数,并换算出每 1m²的个数。

7) 耐化学品性

在层合成型品表面上放置内径 38mm,高 15mm 的聚乙烯制圆筒,用压紧器使试验片形成紧密接合,由其开口部分注入 5mL 汽车用芳香剂((株)ダイヌケミカル制ゲルイスメイキボビー柑橘型。),开口部分盖好玻璃板后,装入保持 55℃的恒温槽内,放置 4 小时,试验后,取下压紧器,将试验片进行水洗、风干、观察试验部分的表面泛白状态,按以下基准

评价。

- × 很强的泛白
- ▽ 较弱的泛白
- 稍有泛白
- ◎ 没不泛白

8) 具有轻基的聚合物 (D) 和 (E) 的玻璃转变温度按 FOX 式求出玻璃转变温度。

9) 丙烯酸树脂膜成形时的光泽恢复评价。

将与镜面辊接触的面, 用环氧系树脂型粘结剂, 粘合在聚碳酸酯板上, 将该层合板在 120℃ 的环境中放置 48 小时后, 测定层合板表面的 60° 表面光泽度。

<制备例 1: 丙烯酸树脂组合物 (A) 的制备>

在氮气环境中, 将 244 份无离子水装入带有回流冷却器的反应容器内, 升温到 80℃, 添加以下示出的成分 (1) 边进行搅拌边加入 1/15 的以下示出的原料 (口) (聚合物 (a-1) 用原料的一部分), 保持 15 分钟。接着, 以对水的单体混合物的增加率 8%/小时, 连续添加余下的原料 (口), 随后保持 1 小时, 进行聚合, 得到聚合物乳胶。接着, 向该乳胶中加入 0.6 份甲醛次硫酸钠, 之后保持 15 分钟, 在氮气环境中, 80℃ 下边进行搅拌, 边以对水的单体混合物的增加率 4%/小时。连续添加以下示出的原料 (八) (聚合物 (a-1) 用原料的一部分), 随后保持 2 小时进行聚合, 得到弹性共聚物 (a-1) 的乳胶。

继续向该弹性共聚物 (a-1) 的乳胶中, 加入 0.4 份甲醛次硫酸钠, 之后保持 15 分钟, 在氮气环境中, 80℃ 下边进行搅拌, 边以对水的单体混合物的增加率 10%/小时连续添加以下示出的原料 (二) (硬制聚合物 (a-2) 用原料)。随后保持 1 小时进行聚合, 得到含橡胶聚合物 (A-1) 的乳胶, 含橡胶聚合物 (A-1) 的粒径为 0.28 μm。

将该含橡胶聚合物 (A-1) 的乳胶, 用网眼 50 μm 的过滤器进行过滤, 接着, 用醋酸钙进行凝析、凝聚、固化反应, 进行过滤、水洗、干燥, 得到含橡胶聚合物 (A-1)。

(イ)

甲醛次硫酸钠 0.6 份
硫酸亚铁 0.00012 份
乙二胺四乙酸二钠 0.0003 份

(ロ)

MMA 18.0 份
BA 20.0 份
St 2.0 份
AMA 0.4 份
1.3BD 0.14 份
tBH 0.18 份

单(聚氧乙烯壬苯基醚)磷酸 40%和二(聚氧乙烯壬苯基醚)磷酸
60%的氢氧化钠的混合物的部分中和物 1.0 份

(ハ)

BA 50.0 份
ST 10.0 份
AMA 0.4 份
1.3BD 0.14 份
THH 0.2 份

单(聚氧乙烯壬苯基醚)磷酸 40%和二(聚氧乙烯壬苯基醚)磷酸
60%的氢氧化钠的混合物的部分中和物 1.0 份

(ニ)

MMA 57.0 份
MA 3.0 份
NOM 0.3 份
TBH 0.06 份

将上述得到的含橡胶聚合物(A-1) 23 份和热可塑性聚合物(A-2)
的 MMA/MA 共聚物(MMA/MA=99/1, 还原粘度 0.06L/g) 77 份进行混合,
得到丙烯酸树脂组合物(A)。

<制备例 2: 丙烯酸树脂组合物 (B) 的制备>

向带有冷却器的聚合反应器内装入离子交换水 250 份、硫代琥珀酸钠盐 2 份、甲醛次硫酸钠 0.05 份, 在氮气下搅拌后, 再装入由 MMA1.6 份、BA8 份、1.3BD0.4 份, AMA0.1 份和氢过氧化枯烯 0.04 份构成的混合物。升温到 70℃后, 继续反应 60 分钟, 完成最内层聚合物 (B-a) 的聚合。接着, 为形成交联弹性聚合物 (B-b), 在 60 分钟内添加由 MMA1.5 份, BA22.5 份、1.3BD1.0 份, AMA0.25 份和氢过氧化枯烯 0.05 份构成的混合物, 进行聚合, 得到由最内层聚合物 (B-a) 和交联弹性聚合物 (B-b) 形成的 2 层交联橡胶弹性体。

接着, 在该 2 层交联橡胶弹性体的存在下与 MMA5 份、BA5 份和 AMA0.1 份的混合物进行反应, 形成中间层 (B-d), 最后, 与由 MMA52.25 份和 BA2.75 份形成的混合物进行反应, 形成最外层聚合物 (B-C), 得到多层构造聚合物的乳胶。

该多层构造聚合物的粒径为 0.12 μm , 将得到的聚合物乳胶用网眼 75 μm 的过滤器过滤后, 对于 100 份聚合物用 5 份醋酸钙进行盐析, 洗涤、干燥、得到丙烯酸树脂组合物 (B)。

<制备例 3: 丙烯酸树脂组合物 (C) 的制备>

将如下混合物装入带有搅拌机、回流冷却器、氮气通入口等的反应器内。

MA 10 份

MMA 60 份

HEMA 30 份

正-OM 0.15 份

LPO 0.5 份

甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸盐/甲基丙烯酸己酯磺酸盐的共聚物
0.05 份

硫酸钠 0.5 份

离子交换水 250 份

将容器内氮气充分置换, 随后边搅拌边加热到 75℃, 在氮气流下进行聚合, 2 小时后升温到 90℃, 保持 45 分钟, 完成聚合, 将得到的聚合

物珠，进行脱水、干燥，得到具有羟基的聚合物 (D) -1，该聚合物 (D) -1 的固有粘度为 0.069L/g，玻璃转变温度为 77℃。将 10 份该具有羟基的聚合物 (D) -1 作为消光剂，与 100 份制造例 1 中得到的丙烯酸树脂组合物 (A)、或 100 份制造例 2 中得到的丙烯酸树脂组合物 (B) 进行混合，得到 2 种丙烯酸树脂组合物 (C)。

<制备例 4：丙烯酸树脂组合物 (D) -2 的制备>

将如下混合物装入带有搅拌机、回流冷却器、氮气通入口等的反应器内。

MA 1 份

MMA 79 份

HEMA 20 份

正-OM 0.14 份

LPO 0.5 份

甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸盐/甲基丙烯酸己酯磺酸盐的共聚物
0.05 份

硫酸钠 0.5 份

离子交换水 250 份

将容器内用氮气充分置换，随后边搅拌边加热到 75℃，在氮气流中进行聚合，2 小时后升温到 90℃，保持 45 分钟，完成聚合。将得到的聚合物珠，进行脱水、干燥，得到具有羟基的聚合物 (D) -2，该聚合物 (D) -2 的固有粘度为 0.076L/g，玻璃转变温度为 93℃。

<制备例 5：具有羟基的聚合物 (D) -3 的制备>

将如下混合物装入带有搅拌机、回流冷却器、氮气通入口等的反应器内。

MA 1 份

MMA 89 份

HEMA 10 份

正-OM 0.11 份

LPO 0.5 份

甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸盐/甲基丙烯酸己酯磺酸盐的共聚物

0.05 份

硫酸钠 0.5 份

离子交换水 250 份

将容器内氮气充分置换，随后边搅拌边加热到 75℃，在氮气流中进行聚合，2 小时后升温到 90℃，保持 45 分钟，完成聚合。将得到的聚合物珠，进行脱水、干燥，得到具有羟基的聚合物 (D) -3，该聚合物 (D) -3 的固有粘度为 0.09L/g，玻璃转变温度为 98℃。

<制备例 6：具有羟基的聚合物 (E) 的制备>

将如下混合物装入带有搅拌机、回流冷却器、氮气通入口等的反应容器内。

St 20 份

MMA 60 份

HEMA 20 份

正-OM 0.1 份

LPO 0.5 份

甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸盐/甲基丙烯酸己酯磺酸盐的共聚物

0.05 份

硫酸钠 0.5 份

离子交换水 - 250 份

将容器内氮气充分置换，随后边搅拌边加热到 75℃，在氮气流中进行聚合，2 小时后升温到 90℃，保持 45 分钟，完成聚合。将得到的聚合物珠，进行脱水、干燥，得到具有羟基的聚合物 (E)，该聚合物 (E) 的固有粘度为 0.11L/G、玻璃转变温度为 93℃。

<制备例 7：具有羟基的聚合物 (D) -4 的制备>

将如下混合物装入带有搅拌机、回流冷却器、氮气通入口等的反应容器内。

MA 20 份

MMA 60 份

HEMA 20 份

正-OM 0.08 份

LPO 0.5 份

甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸盐/甲基丙烯酸己酯磺酸盐的共聚
0.05 份

硫酸钠 0.5 份

离子交换水 250 份

将容器内氮气充分置换，随后边搅拌边加热到 75℃，在氮气流中进行聚合，2 小时后升温到 90℃，保持 45 分钟，完成聚合，将得到的聚合物珠，进行脱水、干燥，得到具有羟基的聚合物 (D) -4。该聚合物 (D) -4 的固有粘度为 0.11L/G，玻璃转变温度为 71℃。

<制备例 8：具有羟基的聚合物 (D) -5 的制备>

将如下混合物装入带搅拌机、回流冷却器、氮气通入口等的反应容器内。

MA 1 份

MMA 69 份

HEMA 30 份

正-OM 0.15 份

LPO 0.5 份

甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸盐/甲基丙烯酸己酯磺酸盐的共聚物
0.05 份

硫酸钠 0.5 份

离子交换水 250 份

将容器内氮气充分置换，随后边搅拌边加热到 75℃，在氮气流中进行聚合，2 小时后升温到 90℃，保持 45 分钟，完成聚合，将得到的聚合物珠，进行脱水、干燥，得到具有羟基的聚合物 (D) -5。该聚合物 (D) -5 的固有粘度为 0.072L/G，玻璃转变温度为 87℃。

<制备例 9：热可逆性聚合物 (F) 的制备>

向反应器内装入 200 份氮气置换的离子交换水，再装入乳化剂油酸

钾 1 份、过硫酸钾 0.3 份，接着装入 MMA40 份、BA10 份、正-OM0.005 份，在氮气环境中 65℃ 下搅拌 3 小时，完成聚合。接着在 2 小时内滴加由 MMA48 份和 BA2 份形成的单体混合物，滴加结束后保持 2 小时，完成聚合，将得到的乳胶添加到 0.25% 的硫酸水溶液中，使聚合物进行酸凝析，随后进行脱水、干燥，粉体状回收聚合物。得到的共聚物〔热可逆性聚合物 (F)〕的还原粘度为 NSP/C 为 0.38L/g。

实施例 1

使用ヘンシェルミキサー混合器，将制造例 1 的丙烯酸树脂组合物 (A) 100 份、制造例 9 的热可塑聚合物 (F) 1 份、紫外线吸收剂チヌビン 1577 (チバガイギー社制) 1 份、磷酸盐型抗氧化剂 PEP8F (旭电化 (株) 制) 0.6 份进行混合。接着用 $\Phi 40\text{mm}$ 的螺旋型 2 轴挤出机 ($L/D=26$)，在筒温 200—260℃、模具温度 250℃ 的条件下进行熔融混炼，形成颗粒，得到膜用组合的颗粒。

将该颗粒在 80℃ 下干燥一昼夜，使用安装了 300mm 型 T 模具，设有 400 目网筛的 $\Phi 40\text{mm}$ 圆孔螺旋型挤出机 ($L/D=26$)，在筒温 200—240℃、模具温 250℃ 的条件下，通过 T 型模具进行熔融挤出。挤出的树脂，由调温到 75℃ 的冷却镜面辊 (镀铬处理的表面粗糙度为 0.25 的辊) 和含有 50 份平均粒度 40mm 砂的硅酮橡胶辊进行夹持，制成厚度 20mm 的丙烯酸树脂膜。

在与镜面辊接触的该丙烯酸树脂的面上，实施凹版印刷加工。接着，将该膜在 140℃ 下加热 1 分钟，在具有形成真空的模具中进行真空形成，在将加工成形的膜配置在模具中的状态下，将 ABS 树脂 (三菱 Δ イオン 制、商品名ダイセベツト ABS バルケサム TM20) 在膜的印刷面侧进行喷射成形，得到层合的成形品。

实施例 2

除了用制造例 2 的丙烯酸树脂组合物 (B) 100 份取代丙烯酸树脂组合物 (A) 100 份之外，其他和实施例 1 一样实施。

实施例 3

除了对丙烯酸树脂组合物 (A) 100 份，进一步加入制造例 3 的具有

羟基的聚合物 (D) -1 10 份, [即, 使用制造例 3 的一种丙烯酸树脂组合物 (C)] 之外, 其他和实施例 1 一样进行实施。

实施例 4

除了对丙烯酸树脂组合物 (B) 100 份, 进一步加入制造例 3 的有羟基的聚合物 (D) -1 10 份, [即, 使用制造例 3 的一种丙烯酸树脂组合物 (C)] 之外, 其他和实施例 2 一样进行实施。

实施例 5

除了将冷却用镜面辊的温度取为 50℃ 外, 其他和实施例 4 一样实施。

实施例 6

作为消光剂, 除了用平均粒径约为 2mm 的 PMMA 交联粒子 (MR-2G 综研化学社制) 10 份, 取代具有羟基的聚合物 (D-1 10 份) 之外, 其他和实施例 3 一样实施。

实施例 7

作为消光剂, 除了用平均粒径约为 2mm 的 PMMA 交联粒子 (MR-2G 综研化学社制) 10 份, 取代具有羟基的聚合物 (D-1 10 份) 之外, 其他和实施例 4 一样实施。

实施例 8

除了用带皱纹的辊取代掺砂的硅酮橡胶辊外, 其他和实施例 3 一样实施。

实施例 9

作为热可塑性树脂 (A-2), 使用 MMA/BA 共聚物 (MMA/BA=80/20, 还原粘度 0.08 L/g) 77 份取代 MMA/MA 共聚物 (MMA/MA=99/1, 还原粘度 0.06 L/g) 77 份, 调制丙烯酸树脂组合物 (A), 除使用该丙烯酸树脂组合物 (A) 之外, 其他和实施例 3 一样实施。

实施例 10

作为热可塑性树脂 (A-2), 用 MMA/ α -M-ST/CHMI 共聚物 (MMA/ α -M-ST/CHMI=85/5/10, 还原粘度 0.06 L/g) 77 份, 取代 MMA/MA 共聚物 (MMA/MA=99/1, 还原粘度 0.06 L/g) 77 份, 调制丙烯酸树脂组合物 (A), 除使用该丙烯酸树脂组合物 (A) 之外, 其他和实施例 3 一样实施。

实施例 11

作为消光剂，除了用制造例 4 的具有羟基的聚合物 (D-2) 10 份，取代制造例 3 的具有羟基的聚合物 (D) -1 10 份之外，其他和实施例 3 一样进行实施。

实施例 12

作为消光剂，除了用制造例 5 的具有羟基的聚合物 (D-3) 10 份，取代制造例 3 的具有羟基的聚合物 (D) -1 10 份之外，其他和实施例 3 一样实施。

实施例 13

作为消光剂，除了用制造例 6 的具有羟基的聚合物 (E) 10 份，取代制造例 3 的具有羟基的聚合物 (D) -1 10 份之外，其他和实施例 3 一样实施。

实施例 14

作为消光剂，除了用制造例 7 的具有羟基的聚合物 (D) -4 10 份，取代制造例 3 的具有羟基的聚合物 (D) -1 10 份之外，其他和实施例 3 一样进行实施。

实施例 15

除了不用 PEP8F 之外，其他和实施例 14 一样实施。

实施例 16

除了不用 PEP8F 之外，其他和实施例 4 一样实施。

实施例 17

作为消光剂，除了用制造例 8 的具有羟基的聚合物 (D) -5 10 份，取代制造例 3 的具有羟基的聚合物 (D) -1 10 份之外，其他和实施例 3 一样实施。

比较例 1—4

除了不使用掺砂的硅橡胶辊，只使用镜面辊制膜之外，其他分别和实施例 1—4 一样制膜，进行印刷、合成形。在比较例 1—4 中，得到的膜正反面 60° 表面光泽度差低于 5%。

实施例和比较例的评价结果示于下表 1。

表 1 见原稿附页

表 1

	丙烯酸树脂颗粒		膜评价结果					层合成形品评价结果		光泽恢复性评价
	凝胶含有率 (%)	热变形温度 (°C)	镜面辊侧表面光泽度 (%)	镜面辊里侧表面光泽度 (%)	表面光泽差 (%)	漏印刷个数 (个/m ²)	表面光泽度 (%)	耐化学品性	层合板的表面光泽度 (%)	
实施例 1	22	101	153	20	133	0.2	82	◎	74	
实施例 2	60	80	153	15	138	0.1	113	◎	105	
实施例 3	20	98	20	7	13	5	15	×	6	
实施例 4	55	81	28	8	20	4	27	×	19	
实施例 5	55	81	18	12	6	16	33	×	22	
实施例 6	29	101	42	13	29	6	42	◎	39	
实施例 7	64	82	45	11	34	5	54	◎	43	
实施例 8	20	98	26	6	20	4	14	×	6	
实施例 9(*1)	20	67	33	6	27	2	44	×	33	
实施例 10	20	110	16	8	8	16	12	△	6	
实施例 11	20	99	24	7	17	5	16	○	7	
实施例 12	20	100	46	7	39	2	23	◎	13	
实施例 13	20	100	31	7	24	3	19	◎	9	
实施例 14	20	97	26	7	19	4	18	×	7	
实施例 15	20	97	53	7	46	2	35	×	28	
实施例 16	55	81	43	9	34	2	46	×	35	
实施例 17	20	99	22	7	15	4	16	△	7	
比较例 1	22	101	152	150	2	0.4	151	◎	151	
比较例 2	60	80	148	146	2	0.2	153	◎	152	
比较例 3	20	98	10	8	2	32	16	×	6	
比较例 4	55	81	16	14	2	65	33	×	20	

* 1) 制膜中薄膜时时与镜面辊保持接触

如以上说明，根据本发明，可提供具有良好消光外观，并在实施印刷时具有很少漏印刷等良好印刷性的丙烯酸树脂膜和其制造方法，以及表面上具有该膜的层和体。由于使用了具有特定玻璃转移温度的消光剂，所以可提供能适用于车辆内装用途的层合体。